

Günter Gann

**Bestimmung des Kernquadrupolkopplungs-
tensors in Einkristallen mit der Blochschen
Zweispulenmethode**

Frankfurt am Main 1965

BESTIMMUNG DES KERNQUADRUPOLEKOPPLUNGS=
TENSORS IN EINKRISTALLEN MIT DER
BLOCHSCHEN ZWEISPULENMETHODE

Messungen an $\text{trans-[Co en}_2\text{Cl}_2\text{]Cl}\cdot\text{HCl}\cdot x\text{H}_2\text{O}$
und $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Johann Wolfgang Goethe - Universität
zu Frankfurt am Main

vorgelegt von
Günter Gann
Frankfurt am Main
1965

Gedruckt mit Genehmigung der Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt am Main



1. Gutachter : Professor Dr. H. Hartmann
2. Gutachter : Professor Dr. W. Martienssen
Dekan : Professor Dr. H. Staude

Tag der mündlichen Prüfung : 16. Dezember 1965

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I Einleitung	3
II Messung der reinen Kernquadrupolresonanz	5
III Die Zeeman-Aufspaltung der Kernquadrupolresonanz	10
IV Die Methode der konstanten Frequenzen	12
a) Theorie und experimentelle Anordnung	12
b) Genauigkeitsprüfung an Hexamethylentetramin	16
1) Die Kristallstruktur von Hexamethylentetramin	17
2) Die Züchtung eines Einkristalls	18
3) Messungen an Hexamethylentetramin	18
c) Messungen an salzsaurem trans-Dichloro- diäthylendiamin-kobalt(III)-chlorid	21
V Zusammenfassung	25
Literaturverzeichnis	27



Digitized by the Internet Archive
in 2026

I Einleitung

Atome mit einem Kerndrehimpuls $I > \frac{1}{2}$ haben ein elektrisches Kernquadrupolmoment. Befinden sie sich in einem konstanten Magnetfeld, so setzt sich der Hamiltonoperator aus zwei Anteilen zusammen:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_M.$$

$\mathcal{H}_Q$ berücksichtigt die Wechselwirkung des Kernquadrupolmomentes mit dem elektrischen Feldgradienten, der von den benachbarten Ladungen am Kernort erzeugt wird. Wählt man ein molekülfestes Koordinatensystem derart, daß der Feldgradiententensor (FGT) in Hauptachsenlage gebracht ist, so hat $\mathcal{H}_Q$ die Form ⁽¹⁾:

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[3I_z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2} \eta (I_+^2 + I_-^2) \right].$$

Hierin ist Q das Kernquadrupolmoment. Bezeichnet man die Komponenten des FGT mit

$$\left| \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right| = \left| \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right| = \left| \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right|,$$

so werden eq durch die größte Komponente $\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$ und der Asymmetrieparameter η durch

$$\eta = \frac{\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 V}{\partial y^2}}{\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}}$$

definiert. I_z und $I_{\pm} = I_x \pm iI_y$ sind die Komponenten des Kerndrehimpulses im Hauptachsensystem des FGT.

In einem Magnetfeld H_0 , das mit der z-Achse den Winkel θ bildet und dessen azimuthaler Winkel ϕ sei, ist $\mathcal{H}_M$ gegeben durch ⁽¹⁾:

$$\mathcal{H}_M = -\hbar \gamma H_0 (I_z \cos\theta + I_x \sin\theta \cdot \cos\phi + I_y \sin\theta \cdot \sin\phi).$$

Hierin sind $\hbar$ die Plancksche Konstante und γ das magnetogyrische Verhältnis.

(1) A. Abragam: The Principles of Nuclear Magnetism
Oxford, at the Clarendon Press 1962

Die Übergangsfrequenzen zwischen den Energietermen von $\mathcal{H}$ liegen im Radiowellenbereich. Zu ihrem Nachweis sind verschiedene Hochfrequenzschaltungen entwickelt worden. Bei der Einspulenmethode wird die zu untersuchende Substanz in die Schwingkreissspule eines Hochfrequenzsenders (z.B. eines Superregenerativoszillators) gebracht und die im Resonanzfall durch Absorption eintretende Dämpfung des Kreises gemessen. Diese Methode wird sowohl bei hohem Magnetfeld, der magnetischen Kernresonanz, als auch bei fehlendem Magnetfeld, der reinen Kernquadrupolresonanz, angewandt.

Bei der magnetischen Kernresonanz ist auch eine Methode gebräuchlich, bei der Erregung und Nachweis in zwei voneinander getrennten Schwingkreisen erfolgt. Diese von F.Bloch ⁽²⁾ entwickelte Zweispulenmethode, auf die in Kapitel II noch näher eingegangen wird, ist bis jetzt nur selten für Kernquadrupolresonanzmessungen herangezogen worden. In der Literatur findet man sogar die Auffassung vertreten, daß Spektrometer vom Blochschen Typ zur Aufnahme von Kernquadrupolresonanzspektren ungeeignet sind ^{(6), (11)}. In dieser Arbeit sollen nun einige Anwendungsmöglichkeiten eines Zweispulenspektrometers ^{*} für Messungen der reinen Kernquadrupolresonanz und der Zeeman-Aufspaltung der Kernquadrupolresonanz sowohl im niedrigen als auch im hohen Magnetfeld gegeben werden. Es werden Messungen an salzsaurem trans-Dichloro-diäthylendiamin-kobalt(III)-chlorid ($\text{trans}[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot\text{HCl}\cdot x\text{H}_2\text{O}$) und an Hexamethylentetramin ($(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$) ausgeführt.

Bei einer Untersuchung der Quadrupolkopplung durch Zeeman-Messungen mit einem Superregenerativoszillator haben H.Hartmann et al. ⁽¹⁰⁾ die Quadrupolkopplungskonstante e^2qQ/h und den Asymmetrieparameter η sowie die Hauptachsen der FGT für das

(2) F.Bloch : Phys. Rev. 70, 460 (1946)

(6) C.Dean : Thesis, Havard University 1952

(11) H.Kopfermann : Kernmomente, Akadem. Verlagsges. Frankfurt
1956

(10) H.Hartmann, M.Fleißner u. H.Sillescu : Theoret. chim. Acta
2, 63 (1964)

* Es steht ein Kernresonanzspektrometer VF-16 der Firma
Varian Associates, Palo Alto, Kalifornien, zur Verfügung.

komplex gebundene Chlor und für Kobalt in $\text{trans-[Co en}_2\text{Cl}_2\text{]Cl} \cdot \text{HCl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ bestimmen können. Diese Größen sollen nun auch für das ionische Chlor in diesem Komplex ermittelt werden. Zur Überprüfung der Genauigkeit des dabei benutzten Verfahrens der "Kurven konstanter Frequenz" werden Messungen der Stickstoffresonanz in $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ durchgeführt.

II Messung der reinen Kernquadrupolresonanz

Die Energieniveaus von $\mathcal{H}_Q$ sind unabhängig von der Orientierung des Kristalls im Laborsystem. Das Kernquadrupolspektrum kann daher auch in polykristallinem Material aufgenommen werden. Aus ihm lassen sich für $I \neq \frac{3}{2}$ die Quadrupolkopplungskonstante und der Asymmetrieparameter entnehmen. Die Lage der Hauptachsen des FGT kann man in einem Einkristall durch Intensitätsmessungen ermitteln. Die Intensität der Quadrupolresonanzlinien ist von der Lage des Hochfrequenzfeldes H_1 zu den FGT-Achsen abhängig. Die größte Intensität tritt auf, wenn H_1 in der x-Achse des FGT liegt. Ist H_1 parallel zur z-Achse, so verschwindet die Linie. Da sich jedoch Intensitätsmessungen nicht so genau durchführen lassen wie Frequenzmessungen, wird zur Achsenbestimmung meist das Zeeman-Spektrum herangezogen. Die Energieniveaus von $\mathcal{H}_Q$ sind im einfachsten Fall, nämlich bei axialsymmetrischem FGT ($\eta = 0$), gegeben durch ⁽¹⁾:

$$E_m = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3m^2 - I(I+1)] .$$

Die zu $+m$ und $-m$ gehörenden Zustände haben gleiche Energie. Für $\eta \neq 0$ sind zwei Fälle zu unterscheiden. Bei ganzzahligem Kernspin I wird die $\pm m$ -Entartung vollständig aufgehoben. Bei halbzahligem Spin bleiben $I \pm \frac{1}{2}$ zweifach entartete Energieterme erhalten. Für $I = \frac{3}{2}$, den Kernspin des in dieser Arbeit inter=

(1) A. Abragam : The Principles of Nuclear Magnetism, Oxford 1962

essanten Chlors Cl^{35} , erhält man daher nur eine einzige Resonanzlinie

$$\nu_Q = \frac{e^2 q Q}{2h} \left(1 + \frac{1}{3} \eta^2\right)^{\frac{1}{2}},$$

so daß man in diesem Fall schon zur getrennten Bestimmung von $e^2 q Q/h$ und η Zeeman-Messungen benötigt.

Die Messungen der reinen Kernquadrupolresonanz werden mit einem Blochschen Zweispulenspektrometer durchgeführt. Es soll daher auf dessen Wirkungsweise kurz eingegangen werden.

Bei Kernresonanzmessungen mit der Blochschen Zweispulenmethode wird senkrecht zum Magnetfeld H_0 ein linear polarisiertes Hochfrequenzfeld H_1 angelegt. H_1 kann man als Überlagerung zweier zirkular polarisierter Schwingungen auffassen, von denen die eine den gleichen Drehsinn hat wie die um die Magnetfeldrichtung präzedierenden Kerne (klassisches Modell). Im Resonanzfall bewirkt dieses Feld eine in der zu H_0 senkrechten Ebene rotierende Magnetisierung. Das gegenläufige Feld hat auf die Kerne keinen meßbaren Einfluß. Nachgewiesen wird die Spannung, die durch die rotierende Magnetisierung in einer zur Senderspule senkrecht stehenden Empfängerspule induziert wird.

Bei der Kernquadrupolresonanz präzedieren die Quadrupolkreisel um die Symmetrieachse (z-Achse) des inhomogenen elektrischen Feldes, wobei antiparallel stehende Kreisel gleiche Energie ($\pm m$ -Entartung) aber entgegengesetzten Drehsinn haben. Es präzedieren also die Hälfte der Quadrupolkreisel rechtssinnig und die andere Hälfte linkssinnig, so daß beim Anlegen eines Hochfrequenzfeldes in der xy-Ebene beide zirkularen Anteile zur Wirkung kommen. Die dadurch entstehenden entgegengesetzt rotierenden Magnetisierungskomponenten überlagern sich zu einer in Richtung des Hochfrequenzfeldes (Senderspule) schwingenden Magnetisierung. In der dazu senkrecht stehenden Empfängerspule haben die induzierten Spannungen eine Phasenverschiebung von 180° , so daß kein Signal zu beobachten ist. Es läßt sich jedoch zeigen, daß man mit der üblichen Magnetfeld-Modulationstechnik dennoch ein Signal erhalten kann. Dazu betrachten wir die von M.Bloom et al. ⁽³⁾ auf quanten-

(3) M.Bloom, L.B.Robinson and G.M.Volkoff : Can. J. Phys. 36, 1286 (1958)

mechanischem Wege hergeleiteten abgeänderten Blochschen Gleichungen. Liegen Sender- und Empfängerspule in der xy-Ebene und ist ϕ der Winkel zwischen x-Achse und Senderspule und $\phi + \frac{\pi}{2}$ der Winkel zwischen x-Achse und Empfängerspule, so ist das in der Empfängerspule induzierte Kernresonanzsignal nach ⁽³⁾ im Resonanzfall :

$$V \sim (S^2 - P^2) \sin\phi \cos\phi \sin\omega t + PS \cos\omega t$$

und wenn die Spulen in den Achsenrichtungen liegen

$$V \sim PS \cos\omega t .$$

Hierin sind P und S die Matricelemente der Drehimpulskomponenten I_x und I_y

$$P = (\varphi_m, I_x \varphi_n)$$

$$S = -(\varphi_m, iI_y \varphi_n)$$

in der Darstellung, in der der zeitunabhängige Hamiltonoperator diagonal ist :

$$(\mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_M) \varphi_m = E_m \varphi_m \text{ und } (\mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_M) \varphi_n = E_n \varphi_n .$$

Im Falle der reinen Kernquadrupolresonanz haben wegen der $\pm m$ -Entartung die Linien

$$\nu_{m,n} = \frac{E_m - E_n}{h} \text{ und } \nu_{-m,-n} = \frac{E_{-m} - E_{-n}}{h}$$

gleiche Frequenz. Ihre Intensitäten sind proportional

$$P_{m,n} S_{m,n} \cos\omega t \text{ bzw. } P_{-m,-n} S_{-m,-n} \cos\omega t .$$

Wegen $P_{m,n} = P_{-m,-n}$ und $S_{m,n} = -S_{-m,-n}$ unterscheiden sich die induzierten Signale dieser beiden Linien nur durch das Vorzeichen, was einem Phasenunterschied von 180° entspricht und somit die Auslöschung durch Überlagerung bedeutet. Bei Kernresonanzmessungen wird das Magnetfeld niederfrequent moduliert. Dieses Modulationsfeld genügt, um die Entartung bei der reinen Quadrupolresonanz periodisch aufzuheben. Damit werden die Intensitäten der beiden Linien praktisch noch nicht

(3) M.Bloom, L.B.Robinson and G.M.Volkoff : Can. J. Phys. 36, 1286 (1958)

geändert. Es tritt aber eine periodische Aufspaltung der reinen Quadrupolfrequenz in zwei verschiedene Frequenzen ein, so daß anstelle der Auslöschung durch Überlagerung nun eine Schwebung auftritt, und somit in der Empfängerspule ein Signal zu beobachten ist. Die größte Signalstärke erhält man wie bei Einspulenspektrometern, wenn das Hochfrequenzfeld senkrecht zur z-Achse des FGT steht. Bei der Zweispulenmethode muß man noch zusätzlich beachten, daß auch die Empfängerspule nicht in der z-Achse liegen darf, da die rotierenden Magnetisierungs-komponenten in der xy-Ebene liegen. Somit erhält man das größte Signal, wenn beide Spulen senkrecht zur z-Achse stehen.

Ein Nachteil der Zweispulenmethode ist die Frequenzabhängigkeit der Kopplung zwischen Sender- und Empfängerspule. Bei Kernresonanzmessungen stört diese Frequenzabhängigkeit nicht, da die Resonanzkurven bei fest gewählter Sendefrequenz durch Variation des Magnetfeldes aufgenommen werden können. Bei der reinen Kernquadrupolresonanz ist man jedoch auf Frequenzvariation angewiesen. Nach einer Frequenzänderung von etwa 100 kHz muß die Kopplung zwischen den Spulen nachgestellt werden, was beim Suchen nach Resonanzlinien lästig ist. Ein Vorteil gegenüber Einspulenspektrometern ist die Trennung von Sende- und Empfangskreis. Das Resonanzsignal ist proportional der Hochfrequenzfeldstärke H_1 . Da im Vergleich mit der magnetischen Kernresonanz bei der Quadrupolresonanz die Spingitter-Relaxationszeiten klein sind ⁽⁵⁾, können starke H_1 -Felder benutzt werden, ohne daß eine Sättigung zu befürchten ist. Die Zweispulenmethode bietet die Möglichkeit, starke Hochfrequenzfelder anzulegen, ohne gleichzeitig das Rauschen im Empfangskreis zu erhöhen. Dies ist besonders bei Resonanzfrequenzen von wenigen MHz angenehm, weil in diesem Bereich Superregenerativoszillatoren ein ungünstiges Signal/Rausch-Verhältnis haben.

Die Aufnahme der Resonanzkurven kann durch langsames Drehen an der Frequenzabstimmung des Spektrometers erfolgen. Da die

(5) T.P.Das and E.L.Hahn : Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy, Academic Press, New York
1958

eingebauten Drehkondensatoren jedoch nicht für diesen Zweck ausgewählt sind und leider in einigen Bereichen ein zusätzliches Rauschen verursachen, sind auf diese Weise nur starke Resonanzlinien zu finden. Durch den Einbau von Kapazitätsdioden in die Sender- und Empfängerkreise (siehe Abbildung 1) ist daher eine elektronische Abstimmung geschaffen worden, bei der die Frequenz durch eine Gleichspannung bestimmt wird, die man an einem Potentiometer (Helipot) mit der Hand oder durch einen Synchronmotor variieren kann.

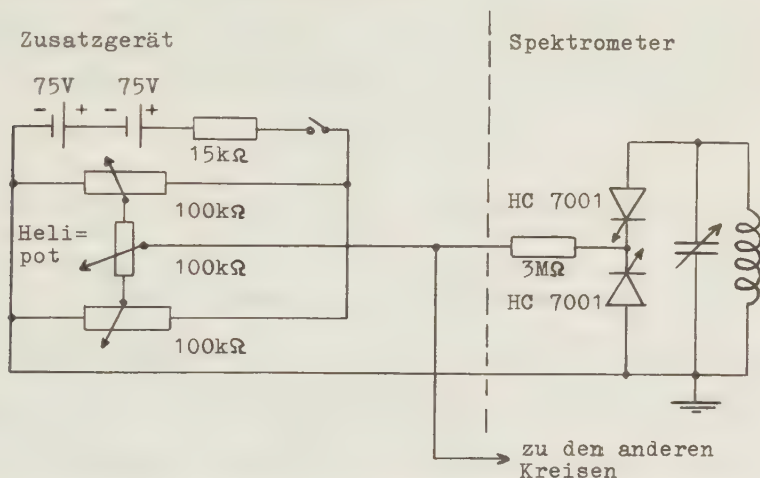


Abb.1: elektronische Abstimmung mittels Kapazitätsdioden

Messungen an $\text{trans-[Co en}_2\text{Cl}_2\text{]Cl} \cdot \text{HCl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, die M.Fleißner im Rahmen seiner Diplomarbeit (10) durchgeführt hat, haben die Brauchbarkeit dieser Anordnung erwiesen. Es ist auch möglich gewesen, die von G.D.Watkins und R.V.Pound (13) gemessene Stickstoffresonanz in polykristallinem Hexamethylentetramin bei 3,3062 MHz mit diesem Spektrometer aufzunehmen.

(10) H.Hartmann, M.Fleißner und H.Sillescu : Theoret. chim. Acta 2, 63 (1964)

(13) G.D.Watkins and R.V.Pound : Phys. Rev. 85, 1062 (1952)

III Die Zeeman-Aufspaltung der Kernquadrupolresonanz

In diesem Kapitel wird die Zeeman-Aufspaltung in einem schwachen Magnetfeld ($\gamma \hbar H_0 \ll e^2 q Q$) betrachtet. $\mathcal{H}_M$ kann als kleine Störung von $\mathcal{H}_Q$ angesehen werden. Die $\pm m$ -Entartung wird durch diese Störung aufgehoben, so daß eine Aufspaltung der reinen Quadrupolfrequenz in die Zeeman-Komponenten erfolgt. Da die Energie-Eigenwerte von $\mathcal{H} = \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_M$ von der durch θ und ϕ bestimmten Richtung des Magnetfeldes abhängig sind, ist eine Ermittlung der Achsen des FGT durch Frequenzmessungen an einem Einkristall möglich. Für halbzahligen Spin gilt für die Aufspaltung und Richtungsabhängigkeit der Frequenzen ⁽⁵⁾:

$$\omega = \omega_Q(m_1 \rightleftharpoons m_2) \pm \frac{\gamma H_0}{2} ([m_1] \pm [m_2]) ,$$

worin ω_Q die reine Quadrupolfrequenz bedeutet und $[m_1]$ und $[m_2]$ durch

$$[m] = + \left[a_m^2 \cos^2 \theta + (b_m^2 + c_m^2 + 2b_m c_m \cos 2\phi) \sin^2 \theta \right]^{\frac{1}{2}}$$

gegeben sind. Die beiden zu $[m_1] - [m_2]$ gehörenden Linien werden in der Literatur mit α -Linien, die zu $[m_1] + [m_2]$ gehörenden Linien mit β -Linien bezeichnet. Die Koeffizienten a_m^2 , b_m^2 , c_m^2 und $b_m c_m$, welche von η abhängen, sind für $I = \frac{3}{2}$ von C. Dean ⁽⁷⁾ und für $I = \frac{5}{2}$, $\frac{7}{2}$ und $\frac{9}{2}$ von M.H.Cohen ⁽⁴⁾ angegeben worden.

Zur Achsenbestimmung ermittelt man die Richtungen des Magnetfeldes, die bei konstanter Feldstärke eine konstante Aufspaltung der α -Linien bewirken ("constant-splitting"-Methode). Diese Magnetfeldrichtungen bilden einen elliptischen Kegel um die z-Achse des FGT, wobei der Öffnungswinkel sein Maximum in der xz-Ebene und sein Minimum in der yz-Ebene annimmt. Der Wert

(4) M.H.Cohen : Phys. Rev. 96, 1278 (1954)

(5) T.P.Das and E.L.Hahn : Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy, Academic Press, New York 1958

(7) C. Dean : Phys. Rev. 96, 1053 (1954)

des Asymmetrieparameters γ läßt sich bei bekanntem Termübergang ($m_1 \rightleftharpoons m_2$) aus der Gleichung

$$[m_1] - [m_2] = \text{const.} = \frac{2}{\gamma H_0} (\omega - \omega_Q)$$

berechnen. Besonders einfach wird diese Rechnung, wenn man $[m_1] - [m_2] = \text{const.} = 0$ wählt. Die α -Linien fallen dann zusammen, und man erhält eine starke Linie bei der reinen Quadrupolfrequenz. Diese bei Messungen mit Superregenerativoszillatoren gebräuchliche "zero-splitting"-Methode kann bei Zweispulenspektrometern leider nicht angewendet werden, da bei fehlender Aufspaltung auch keine Schwebung zustande kommt und somit in der Empfängerspule kein Signal auftritt. Es ist jedoch möglich, die Magnetfeldrichtungen für eine konstante Aufspaltung $[m_1] - [m_2] = \text{const.}$ zu ermitteln.

Befinden sich die betrachteten Atomkerne in der Elementarzelle des Kristalls in mehreren inäquivalenten Lagen, so lassen sich mit dieser Methode die zugehörigen Tensorachsen getrennt bestimmen. Unterscheiden sich diese Feldgradiententensoren nur durch ihre Achsenrichtungen, so spricht man von physikalisch inäquivalenten Lagen. Sind die Komponenten des diagonalisierten FGT für verschiedene Lagen unterschiedlich, so nennt man die Lagen chemisch inäquivalent.

Um das Magnetfeld in jede Lage zu den Kristallachsen bringen zu können, wird einmal der Kristall in der Hochfrequenzspule um die Spulenachse gedreht und zum andern die das Magnetfeld erzeugenden Helmholtzspulen um eine dazu senkrechte Achse drehbar angeordnet. Die Sweepspulen des Spektrometers können nicht benutzt werden, da sie in dem die Sender- und Empfänger- spule enthaltenden "Probenkopf" fest eingebaut sind. Zur Erzeugung der Magnetfeldmodulation dient nun ein zweites Helmholtzspulenpaar, das parallel zu den Gleichfeldspulen montiert ist und sich gemeinsam mit diesen drehen läßt. Mit dieser Anordnung sind bei einem Magnetfeld von 20 Gauß und einer Frequenz von 16,065 MHz Messungen an der α -Linie

$\omega = \omega_Q + (\gamma H_0/2) \cdot \text{const.}$ des komplex gebundenen Chlors in $\text{trans-[Co en}_2\text{Cl}_2] \text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ausgeführt worden. Die Lage der

z-Achse des FGT stimmt im Rahmen der Meßgenauigkeit mit dem von ⁽¹⁰⁾ durch Zeeman-Messungen mit einem Superregenerativoszillator ermittelten Wert überein. Die den zwei physikalisch inäquivalenten Lagen entsprechende Aufspaltung fällt in die Linienbreite und ist daher nicht beobachtet worden. Eine genauere Bestimmung bei hohem Magnetfeld wird in dem folgenden Kapitel gegeben.

IV Die Methode der konstanten Frequenzen

a) Theorie und experimentelle Anordnung

Im vorangegangenen Kapitel ist die Bestimmung der Hauptachsen des FGT mit der "constant-splitting"-Methode im schwachen Magnetfeld beschrieben worden. Bei dieser Methode werden die Richtungen des Magnetfeldes zu den Kristallachsen ermittelt, die eine gegebene, konstante Zeeman-Aufspaltung der Kernquadrupolresonanz bewirken. Wählt man ein mit dem Kristall fest verbundenes Polarkoordinatensystem (ϑ, φ) , so beschreibt der Magnetfeldvektor dabei auf der durch dieses Laborsystem definierten Kugel eine "Kurve konstanter Frequenz".

Im folgenden soll nun auf die Besonderheiten eingegangen werden, die sich bei der Aufnahme der Kurven konstanter Frequenz im hohen Magnetfeld ergeben.

Im Vergleich mit den Zeeman-Messungen im schwachen Feld sind zwei wesentliche Unterschiede festzustellen. Einmal ist im hohen Feld die Bedingung $\gamma \hbar H_0 \ll e^2 q Q$ nicht mehr erfüllt und somit die Störungsrechnung unzulässig. Zum andern muß an die Stelle der Helmholtzspulen der starke Magnet des Kernresonanzspektrometers treten, welcher nicht um den Probenkopf gedreht

(10) H.Hartmann, M.Fleißner u.H.Sillescu : Theoret. chim. Acta 2, 63 (1964)

werden kann. Damit ist es nun wieder möglich, zur Magnetfeldmodulation die eingebauten Sweepspulen zu benutzen. Es muß nun aber ein Goniometer verwendet werden, welches eine Drehung des Kristalls um zwei zueinander senkrechte Achsen erlaubt.

Zunächst folgt eine Beschreibung dieses Goniometers.

Abbildung 2 zeigt den Aufbau. Die Konstruktionszeichnung ist in der Dissertation von M.Fleißner ⁽⁹⁾ angegeben. In dem Stab S befindet sich senkrecht zur Stabachse A_s eine Bohrung B, die den Ring R aufnehmen kann. An dem Ring, der den Kristall K umschließt, sind zwei Perlonfäden P befestigt und in einer auf der Außenseite des Ringes liegenden Nute so verlegt, daß man durch Ziehen an den Fäden eine Drehung des Ringes um seine Achse A_R bewirkt. Die Perlonfäden werden durch die beiden Fenster F des Stabes nach außen und parallel zum Stab nach oben geführt. Auf dem Ring ist eine Gradeinteilung von 2 zu 2 Grad eingeritzt. Sie kann mit dem Nonius N_R am unteren Stabende auf $0,2^\circ$ genau abgelesen werden. Die Drehung des Stabes um seine Achse A_s ist mit dem Nonius N_s auf $0,1^\circ$ genau zu ermitteln. Die Stabdicke und damit die Größen von Ring und Kristall sind durch den Durchmesser der Empfängerspule im Probenkopf des Spektrometers bestimmt. In unserem Fall ^{*} beträgt die lichte Weite des Kanals im Probenkopf 17 mm, so daß wir einen Stabdurchmesser von 16 mm gewählt und dadurch einen Innendurchmesser des Ringes von 13 mm erhalten haben. Alle Teile des Goniometers, die in den Probenkopf ragen, sind aus Plexiglas angefertigt.

Das Magnetfeld liegt in einer zur Stabachse senkrechten Ebene und bildet einen Winkel ϑ mit der Ringachse. Die Projektion des Magnetfeldvektors auf die Ringebene wird durch den Azimutwinkel φ der Ringteilung gemessen. Durch diese beiden Winkel ist die Lage des Magnetfeldes in dem mit dem Kristall fest verbundenen Laborsystem eindeutig bestimmt.

Die Aufnahme der Kurven konstanter Frequenz kann bei starken Linien dadurch erfolgen, daß man jeweils bei einem gewählten

(9) M.Fleißner : Dissertation, Frankfurt a.M. 1965

^{*}) vergl. Fußnote Seite 4

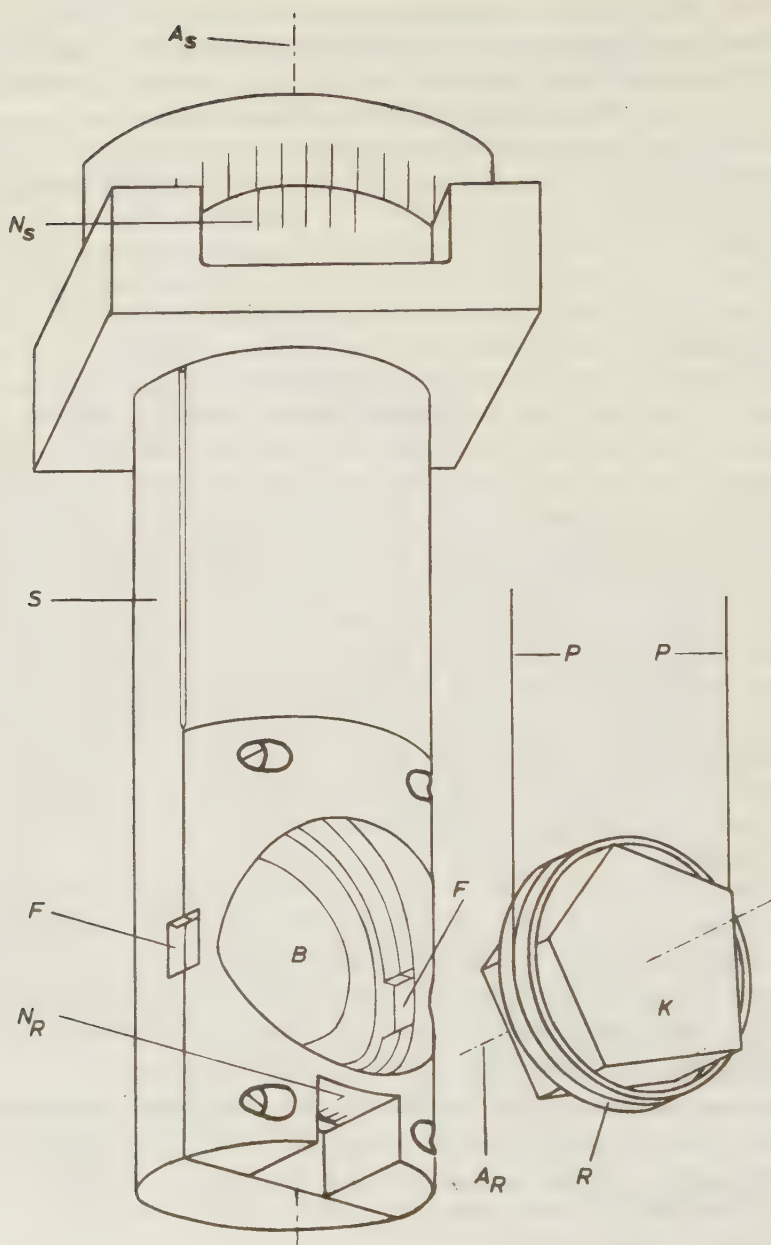


Abb.2: Aufbau des Goniometers

Die Ringteilung (φ -Skala) ist nicht eingezeichnet.

φ -Wert durch vorsichtiges Drehen am Goniometer den ϑ -Wert sucht, bei dem das Signal am Oszillographen oder Schreiber den größten Wert annimmt. Sind die Linien sehr schwach, so sucht man zu einem gegebenen φ -Wert die Resonanzstelle durch Magnetfeldvariation und ändert dann den ϑ -Wert so lange ab, bis die Resonanz wieder bei der vorgeschriebenen Feldstärke erscheint.

Da im hohen Magnetfeld $\mathcal{H}_Q$ und $\mathcal{H}_M$ von gleicher Größenordnung sein können, muß zur Bestimmung der Kopplungsparameter der Hamiltonoperator $\mathcal{H} = \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_M$ diagonalisiert werden. Sind die Kopplungsparameter schon bekannt, so kann man für die einzelnen gemessenen Richtungen (ϑ_i, φ_i) des Magnetfeldvektors die Hamiltonoperatoren aufstellen und die zugehörigen Energieteile ausrechnen. Wählt man den richtigen Übergang aus, so stimmen die berechneten Frequenzen mit der Resonanzfrequenz überein. Sind die Kopplungsparameter nicht bekannt, so kann man diese Rechnung mit einem Satz von Näherungswerten beginnen. Für die einzelnen Magnetfeldrichtungen ergeben sich dann im allgemeinen verschiedene Frequenzen, die von der gemessenen Resonanzfrequenz abweichen. Die Summe der Abweichungsquadrate dieser einzelnen Frequenzen ist ein Maß für die erreichte Annäherung an die richtigen Parameterwerte. Mit einem in ⁽⁹⁾ beschriebenen Minimierungsverfahren werden die Parameterwerte so lange geändert, bis die mittlere Frequenzabweichung die Größenordnung des Meßfehlers erreicht hat. Diese Rechnung wird von einer elektronischen Rechenmaschine Zuse Z 23 ausgeführt. Da zur Aufstellung des Hamiltonoperators die Richtung des Magnetfeldes im Hauptachsensystem des FGT benötigt wird, die Meßwerte aber im Laborsystem vorliegen, muß zunächst eine Koordinatentransformation vorgenommen werden. Dazu müssen der Rechenmaschine außer den Meßwerten auch die Eulerschen Winkel der Transformation eingegeben werden, welche sich in guter Näherung aus der stereographischen Projektion der Kurven konstanter Frequenz ermitteln lassen. Die Eulerschen Winkel können bei dem Minimierungsverfahren mitvariiert werden. Bei

(9) M.Fleißner : Dissertation, Frankfurt a. M. 1965

dem vorhandenen Rechenprogramm ist die Zahl der Meßpunkte auf 49 beschränkt.

b) Genauigkeitsprüfung an Hexamethylenetetramin

Die Genauigkeit der Messungen hängt von der Konstanz des Magnetfeldes und der Sendefrequenz sowie von dem durch die Winkelmessung verursachten Fehler ab. Das Magnetfeld wird durch ein Fieldial ^{*}) konstant gehalten. Die Schwankungen der Feldstärke sind dadurch kleiner als 10^{-6} . Zur Überwachung der Sendefrequenz ist ein Frequenzzähler ^{**}) angeschlossen. Bei annähernd konstanter Raumtemperatur sind die Frequenzschwankungen kleiner als 10^{-6} . Durch geringe Änderungen der Raumtemperatur verursachte Frequenzwanderungen können durch Nachregeln des Senders mit den Kapazitätsdioden ausgeglichen werden.

Zur Überprüfung der Genauigkeit des Goniometers werden Messungen der Stickstoffresonanz in Hexamethylenetetramin ausgeführt. In dieser Substanz ist der Asymmetrieparameter η gleich Null ⁽¹³⁾. Die Kurven konstanter Frequenz müssen daher Kreise sein. Stehen die beiden Drehachsen des Goniometers nicht genau senkrecht oder ist eine Ungenauigkeit in der Winkelteilung vorhanden, so weichen die Kurven von der Kreisform ab und gestatten eine Beurteilung des Goniometerfehlers.

^{*}) Firma Varian Associates, Palo Alto : Fieldial, Magnetic Field Regulator V-FR 2100

^{**}) Firma Hewlett Packard : 5245 L Electronic Counter

(13) G.D.Watkins and R.V.Pound : Phys. Rev. 85, 1062 (1952)

1) Die Kristallstruktur von Hexamethylentetramin

Nach der röntgenographischen Untersuchung von Dickinson und Raymond ⁽⁸⁾ hat Hexamethylentetramin die Raumgruppe $I\bar{4}3m = T_d^3$. Die Elementarzelle enthält zwei Moleküle. In der asymmetrischen Einheit hat das Stickstoffatom die Koordinaten u, u, u mit $u = 0,120$ und das Kohlenstoffatom die Koordinaten $v, 0, 0$ mit $v = 0,235$ (Gitterkonstante $a = 7,02 \text{ \AA}$). Hexamethylentetramin

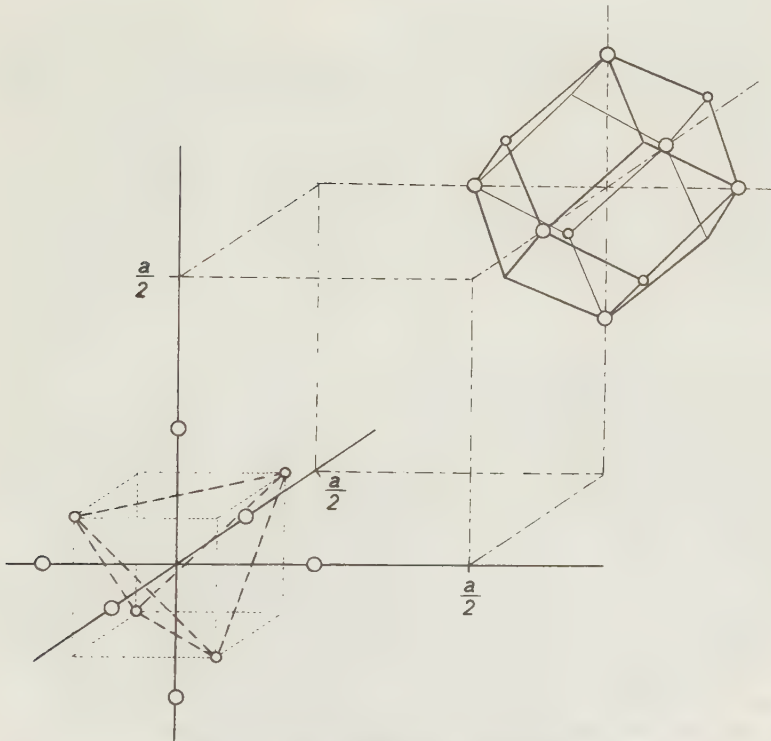


Abb.3: Elementarzelle des Hexamethylentetramin-Kristalls
○ = N-Atome, ○ = C-Atome, $a = 7,02 \text{ \AA}$. Die H-Atome sind nicht eingezeichnet.

(8) R.Dickinson and A.Raymond : J. Am. Chem. Soc. 45, 22 (1923)

ist ein Beispiel für ein Molekül, das alle seine Symmetrieelemente im Kristall beibehält. Die Elementarzelle ist in Abb.3 wiedergegeben. Im Molekül in $(0,0,0)$ ist der Stickstofftetraeder und im Molekül in $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ der Rhombendodekaeder (makroskopische Kristallform) angedeutet. Die Wasserstoff-Atome sind nicht eingezeichnet.

Man erwartet, daß die z-Achsen der vier FGT mit den dreizähligen Achsen des Stickstofftetraeders zusammenfallen.

2) Die Züchtung eines Einkristalls

Die Löslichkeit des Hexamethylentetramins nimmt mit steigender Temperatur ab. Der Einkristall ist daher durch langsame Temperaturerhöhung aus bei Raumtemperatur gesättigter, wäßriger Lösung gezüchtet worden. Bei einem Temperaturanstieg von $0,1^\circ$ pro 24 Stunden ist der Kristall in sechs Wochen zu einem recht gleichmäßigen Rhombendodekaeder mit 7 mm Kantenlänge ausgewachsen.

3) Messungen an Hexamethylentetramin

Der Hexamethylentetramin-Kristall ist so in den Ring geklebt worden, daß eine der vier dreizähligen Achsen nahezu parallel zur Ringachse steht. Es sind Kurven konstanter Frequenz bei einem Magnetfeld von 1998 Gauß (entsprechend einer Larmorfrequenz für N^{14} von $\nu_L = 0,6146$ MHz) und den drei Resonanzfrequenzen $\nu_1 = 3,76$ MHz, $\nu_2 = 3,78$ MHz und $\nu_3 = 3,84$ MHz aufgenommen worden. Die Meßpunkte für eine konstante Resonanzfrequenz liegen auf acht Kreisen, von denen je zwei zu einem der vier FGT gehören. Die z-Achsen der FGT gehen durch die Kreismittelpunkte und lassen sich aus der stereographischen Projektion der Kurven in guter Näherung bestimmen. In Abb.4 sind als Beispiel die im Bereich $0 \leq \varphi \leq 180^\circ$ liegenden Kurven für ν_1 eingetragen. Die zur Ringachse nahezu parallel stehende z-Achse ist mit z_1 bezeichnet.

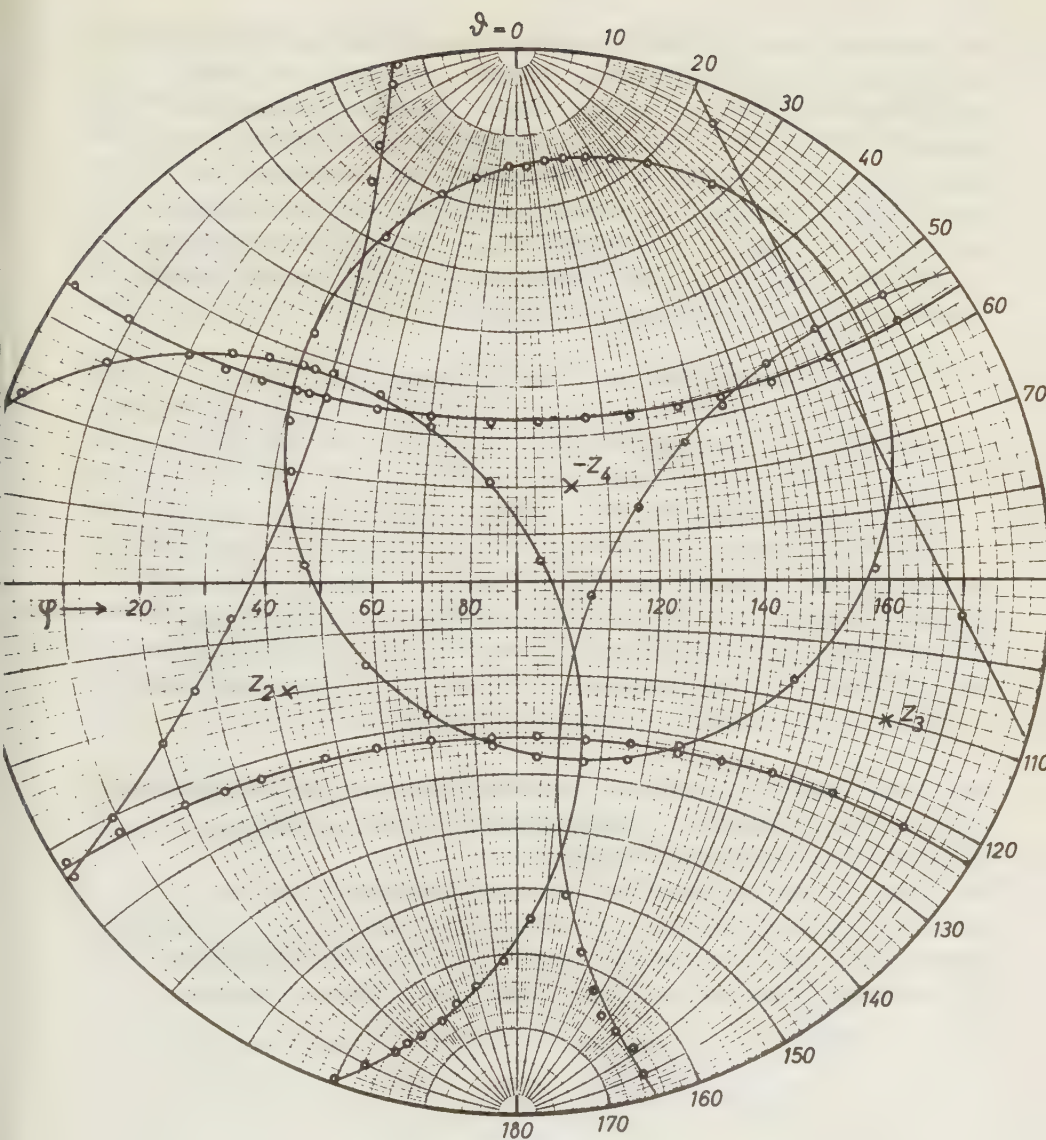


Abb.4: Experimentelle Kurven konstanter Frequenz
in Hexamethylentetramin

Zur Kontrolle des Goniometers muß nun nachgeprüft werden, ob die z-Achsen in die Ecken eines Tetraeders zeigen und daher einen Winkel von $109^{\circ} 28'$ miteinander bilden und ob eine Abweichung von der Kreisform auftritt. Letzteres macht sich in einem von Null verschiedenen Wert des Asymmetrieparameters η bemerkbar. Mit dem in IVa genannten Minimisierungsverfahren sind daher für alle vier FGT die genaue Lage der z-Achsen, der Asymmetrieparameter und die Quadrupolfrequenz berechnet worden. Es ergeben sich folgende sechs Winkel:

$$\begin{array}{ll} \angle(z_1, z_2) = 109^{\circ} 30' & \angle(z_2, z_3) = 109^{\circ} 15' \\ \angle(z_1, z_3) = 109^{\circ} 58' & \angle(z_3, z_4) = 108^{\circ} 56' \\ \angle(z_1, z_4) = 109^{\circ} 56' & \angle(z_4, z_2) = 109^{\circ} 15' \end{array}$$

Der Asymmetrieparameter ist kleiner als 10^{-4} ; die Kurven sind also gute Kreise. Die mittlere Frequenzabweichung liegt mit 3,4 kHz innerhalb der Linienbreite von 3,9 kHz. Der Mittelwert der berechneten reinen Quadrupolfrequenz ist $\nu_Q = 3,3064$ MHz. Er ist um 0,006 % höher als der gemessene Wert.

Aus diesen Angaben folgt, daß das Goniometer sorgfältig gebaut ist, und die Genauigkeit der Messungen durch die Fehler bei den Winkelablesungen bestimmt wird.

Ein Vergleich der berechneten Achsenrichtungen mit den mit einem Reflexionsgoniometer ermittelten Richtungen der Kristallachsen zeigt, daß die z-Achsen der FGT wie erwartet parallel zu den dreizähligen Achsen des Stickstoff-Tetraeders liegen.

c) Messungen an trans-[Co en₂Cl₂] Cl·HCl·xH₂O

In trans-[Co en₂Cl₂] Cl·HCl·xH₂O sollen der Asymmetrieparameter, die Quadrupolkopplungskonstante und die Lage der Hauptachsen des FGT für das ionische Chlor ermittelt werden.

Die Kristallstruktur dieses Komplexes ist aus der röntgenographischen Untersuchung von A.Nakahara et al. ⁽¹²⁾ bekannt. Die Raumgruppe ist C_{2h}⁵—P2₁/c. Es befinden sich zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Zunächst sind bei einem Magnetfeld von 11984 Gauß (entsprechend einer Larmorfrequenz für Cl³⁵ von $\nu_L = 5,000$ MHz) Kurven konstanter Frequenz für die Resonanzfrequenzen $\nu_1 = 5,000$ MHz, $\nu_2 = 4,900$ MHz und $\nu_3 = 4,800$ MHz aufgenommen worden. Sie sind in Abb.5 in stereographischer Projektion eingetragen. Die Lage der z-Achsen der beiden physikalisch inäquivalenten Lagen sind mit z_i und $\tilde{z}_i$ beim ionischen und mit z_k und $\tilde{z}_k$ beim komplex gebundenen Chlor angedeutet.

Bei allen Kurven handelt es sich um die Resonanz des Term-Übergangs ($-\frac{1}{2} \leftrightarrow +\frac{1}{2}$). Für das Minimierungsverfahren sind die zu $\tilde{z}_i$ gehörenden Kurven ausgewählt worden.

Ergebnisse für das ionische Chlor

Die Quadrupolkopplungskonstante beträgt

$$\frac{e^2qQ}{h} = 5,04 \text{ MHz.}$$

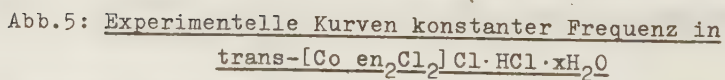
Der Asymmetrieparameter hat den Wert

$$\eta = 0,904.$$

Die aus diesen Werten berechnete reine Quadrupolfrequenz

$$\nu_Q = \frac{e^2qQ}{2h} \left(1 + \frac{1}{3} \eta^2\right)^{\frac{1}{2}} = 2,843 \text{ MHz}$$

(12) A.Nakahara, Y.Saito and H.Kuroya : Bull. Chem. Soc. Japan
25, 331 (1952)



Resonanzfrequenzen: 4,8 MHz (gepunktet), 4,9 MHz (gestrichelt), 5,0 MHz (ausgezogen). Larmorfrequenz des Cl^{35} : $\nu_L = 5,0 \text{ MHz}$.

ist um 0,5 % kleiner als die in der Arbeit (10) angegebene gemessene Frequenz. Die mittlere Frequenzabweichung

$$\overline{\delta\nu} = 13,3 \text{ kHz}$$

ist etwas größer als die Linienbreite

$$\Delta\nu = 10,8 \text{ kHz} .$$

Zur Umrechnung der Hauptachsen des FGT in das kristallographische System muß die Lage dieses Systems im Laborsystem ermittelt werden. Wegen der angegriffenen Kristallflächen ist es nicht möglich gewesen, ein Reflexionsgoniometer zu benutzen. Da jedoch die Kurven konstanter Frequenz der beiden physikalisch inäquivalenten Lagen symmetrisch zur Ebene (010), der Spiegelebene, liegen (in Abb.5 ist die Spiegelebene gestrichelt angedeutet), kann diese und damit auch die kristallographische b-Achse recht genau bestimmt werden. Die kristallographische c-Achse liegt in der Spiegelebene. Der Kristall ist so im Ring befestigt, daß die Ringachse in der (100)-Ebene liegt. Somit haben b- und c-Achse die gleiche φ -Koordinate, womit die Lage der c-Achse eindeutig bestimmt ist.

Bezeichnet man mit δ den Winkel der Achsenrichtung mit der b-Achse und mit ψ den Winkel, den die Projektion dieser Richtung auf die (010)-Ebene mit der c-Achse bildet, so legen folgende Winkel die Achsenrichtungen des FGT fest:

z-Achse:	$\delta = 40,0^\circ \pm 0,5^\circ$	$\psi = 69,5^\circ \pm 2^\circ$
x-Achse:	$\delta = 127,5^\circ \pm 1,0^\circ$	$\psi = 96,5^\circ \pm 2^\circ$

Die bei 5 MHz aufgenommenen Kurven des komplex gebundenen Chlors sind nur dazu geeignet, die Lage der Achsen z_k und $\tilde{z}_k$ zu bestimmen. Für das komplex gebundene Chlor sind daher noch weitere Messungen bei einem Magnetfeld von 1998 Gauß (ent=

(10) H.Hartmann, M.Fleißner und H.Sillescu : Theoret. chim.

Acta 2,63 (1964)

sprechend einer Larmorfrequenz für Cl^{35} von $\nu_L = 0,8336 \text{ MHz}$) und den Resonanzfrequenzen $\nu_4 = 15,300 \text{ MHz}$, $\nu_5 = 15,320 \text{ MHz}$ und $\nu_6 = 15,500 \text{ MHz}$ durchgeführt worden. Diese Messungen sollen einen Vergleich mit den von H.Hartmann et al. ⁽¹⁰⁾ durch Zeeman-Messungen mit einem Superregenerativoszillator gewonnenen Ergebnissen ermöglichen. Bei allen drei Resonanzfrequenzen handelt es sich um den Übergang $(+\frac{3}{2} \leftrightarrow +\frac{1}{2})$. Die Quantenzahlen $m = -\frac{3}{2}, +\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$ beziehen sich dabei auf den Fall der Zeeman-Aufspaltung der Quadrupolresonanz.

Ergebnisse für das komplex gebundene Chlor

In Klammern sind die in ⁽¹⁰⁾ aus Zeeman-Messungen der Quadrupolresonanz gewonnenen Werte angegeben.

$$\frac{e^2 q Q}{h} = 31,91 \text{ MHz} \quad (31,85 \text{ MHz})$$

$$\eta = 0,200 \quad (0,224) .$$

Die berechnete reine Quadrupolfrequenz ist $\nu_Q = 16,066 \text{ MHz}$. Sie ist um 0,05 % größer als die gemessene Frequenz.

Die Achsenrichtungen des FGT sind bestimmt durch:

z-Achse:	$\delta = 84,0^\circ \pm 0,5^\circ$	$\psi = 11,5^\circ \pm 2^\circ$
x-Achse:	$\delta = 7,0^\circ \pm 2^\circ$	$\psi = 193^\circ \pm 5^\circ .$

(10) H.Hartmann, M.Fleisner und H.Sillescu : Theoret. chim.

V Zusammenfassung

Es werden die Anwendungsmöglichkeiten der Blochschen Zweispulenmethode zur Bestimmung der reinen Kernquadrupolresonanz und ihrer Magnetfeld-Aufspaltung sowohl im schwachen als auch im starken Feld untersucht. Mit der Methode der konstanten Frequenzen werden die Quadrupolkopplungskonstante, der Asymmetrieparameter und die Lage der Hauptachsen des elektrischen Feldgradiententensors für das ionische Chlor in salzsaurem trans-Dichloro-diäthylendiamin-kobalt(III)-chlorid ermittelt. Die früher durch Zeeman-Messungen mit einem Superregenerativoszillator gewonnenen Ergebnisse für das komplex gebundene Chlor werden mit dieser Methode bestätigt.

Zur Überprüfung der Genauigkeit des dabei verwendeten Gonioskop werden Messungen der Stickstoff-Resonanz in einem Einkristall aus Hexamethylentetramin durchgeführt.

Anmerkung

Die mit der Methode der konstanten Frequenzen ermittelten Ergebnisse für trans-[Co en₂Cl₂]Cl·HCl·xH₂O und (CH₂)₆N₄ werden zusammen mit Ergebnissen aus der Dissertation von M. Fleißner ⁽⁹⁾ in Band 3 (1965) der Theoret. chim. Acta veröffentlicht.

Herrn Professor Dr. H. Hartmann danke ich für die großzügige Unterstützung der Arbeit und die günstigen Arbeitsbedingungen.

Herrn Dr. H. Sillescu, der diese Arbeit angeregt hat, danke ich für sein stetes Interesse und zahlreiche Diskussionen.

Ebenso danke ich Herrn Dr. M. Fleißner, der mir den trans- $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot\text{HCl}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ -Kristall und das Rechenprogramm zur Verfügung gestellt hat.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Bereitstellung von Sach- und Personalmitteln.

Literaturverzeichnis

- (1) Abragam, A.: The Principles of Nuclear Magnetism
Oxford, at the Clarendon Press 1962
- (2) Bloch, F.: Phys. Rev. 70, 460 (1946)
- (3) Bloom, M., L. B. Robinson, and G. M. Volkoff: Can. J. Phys.
36, 1286 (1958)
- (4) Cohen, M. H.: Phys. Rev. 96, 1278 (1954)
- (5) Das, T. P. and E. L. Hahn: Nuclear Quadrupole Resonance
Spectroscopy, Academic Press, New York 1958
- (6) Dean, C.: Thesis, Havard University 1952
- (7) Dean, C.: Phys. Rev. 96, 1053 (1954)
- (8) Dickinson, R. and A. Raymond: J. Am. Chem. Soc. 45, 22 (1923)
- (9) Fleißner, M.: Dissertation, Frankfurt a. M. 1965
- (10) Hartmann, H., M. Fleißner und H. Sillescu: Theoret. chim.
Acta 2, 63 (1964)
- (11) Kopfermann, H.: Kernmomente, Akadem. Verlagsges. Frankfurt
1956
- (12) Nakahara, A., Y. Saito, and H. Kuroya: Bull. Chem. Soc. Japan
25, 331 (1952)
- (13) Watkins, G. D. and R. V. Pound: Phys. Rev. 85, 1062 (1952)

Lebenslauf

Am 6. April 1934 wurde ich als Sohn des kaufm. Angestellten Gustav Gann und seiner Ehefrau Friedel, geb. Braun in Lörrach (Baden) geboren. Ich besuchte die Volksschule in Rheinfelden (Baden) und ab August 1946 das Realgymnasium "Musterschule" in Frankfurt am Main, in welchem ich am 8. März 1955 die Reifeprüfung bestand. Von Anfang April bis Ende Oktober 1955 arbeitete ich im physikalischen Laboratorium der Deutschen Gold- und Silber- Scheideanstalt in Frankfurt a. M. Im Wintersemester 1955/56 begann ich mein Physikstudium an der Johann Wolfgang Goethe - Universität in Frankfurt a. M. und legte im Sommer 1958 die Diplom-Vorprüfung ab. Nach Abschluß des Physik-Praktikums für Fortgeschrittene im Sommersemester 1959 studierte ich ein Semester an der Universität in Basel. Im Sommer 1960 begann ich unter der Leitung von Prof. Dr. M. Czerny im Physikalischen Institut der Universität Frankfurt mit der Anfertigung meiner Diplomarbeit über das Thema: Messung der Zyklotronresonanz im Argonplasma mit Mikrowellen. Im November 1962 bestand ich die Diplom-Hauptprüfung. Anschließend fertigte ich unter der Leitung von Prof. Dr. H. Hartmann im Institut für physikalische Chemie die vorliegende Dissertation an.

